Beiträge zur Chemie ionischer Phosphorverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Dieter Bormann
aus Bad Harzburg

Göttingen 1967

Beiträge zur Chemie ionischer Phosphorverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Dieter Bormann

aus Bad Harzburg

Göttingen 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 5. 1967

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von November 1964 bis Januar 1967 angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für sein stets förderndes Interesse und Vertrauen, sowie für die großzügige Betreuung und Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Diplom-Chemiker Dr. H. W. Roesky für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhalt

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Überblick	2
III.	Präparativer Teil	
	1. Darstellung der Salze	
	a) Alkylfluorodithiophosphate	7
	b) Alkylazidodithiophosphate	9
	c) Azo-bis-Alkyldithiophosphate	10
	d) Triphenylphosphinimino-äthyldithiophosphat	11
	2. Methylthiophosphat	11
IV.	Physikalische Eigenschaften	
	1. Infrarot- und Ultraviolettspektren	17
	2. Kernmagnetische- und Elektronenspin-Resonanzaufnahmen	24
V.	Zusammenfassung	27
VI.	Literaturverzeichnis	28
VII.	Lebenslauf	30

I. Einleitung

Der Chemie der Organophosphorverbindungen, substituiert mit Schwefel und Halogenen bzw. Pseudohalogenen wird schon seit längerer Zeit ein großes Interesse entgegengebracht.

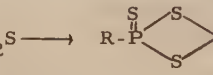
Wirtschaftliche Nutzbarkeit dieser Verbindungen als Herbizide und Insektizide haben zu eingehenden Untersuchungen angeregt.

Über Salze dieser Verbindungsklasse liegen bisher in der Literatur keine Angaben vor. Sie wurden lediglich als Zwischenprodukte angenommen, ohne jedoch isoliert und untersucht zu werden.

In der vorliegenden Arbeit sind diese Salze mit modernen physikalischen Mitteln untersucht worden, um Näheres über ihre Zusammensetzung aussagen zu können und aus ihnen eventuell neue Verbindungen herzustellen.

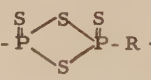
II. Überblick

Die Ausgangsstoffe für die dargestellten Salze waren Alkyldithiophosphate. Diese werden am günstigsten nach einer Vorschrift von Nevallis et al. (1) aus den Alkylthiophosphorsäuredichloriden durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff dargestellt:

(1) $2\ RPSCl_2 + 2\ H_2S \longrightarrow$  $+ 4\ HCl$

Nevallis et al. klärten auch durch eine dreidimensionale Röntgenbeugungsanalyse die Struktur dieser Verbindung auf. Danach liegen die Alkyldithiophosphate als Dimere vor. An jedem Phosphor sitzt eine Alkylgruppe und ein doppelt gebundenes Schwefelatom. Die beiden Phosphoratome sind jeweils an zwei Schwefelatome gebunden und bilden mit ihnen einen viergliedrigen Ring.

Nach Untersuchungen von Schrader (2) reagieren Alkyldithiophosphate mit Alkalifluoriden oder Alkaliaziden in Ketonen als Lösungsmittel in exothermer Reaktion. Es entstehen durch nucleophile Spaltung des Phosphor-Schwefel-Vierringes und gleichzeitiger Anlagerung nucleophiler Reagenzien die entsprechenden Alkalisalze der Alkylfluoro- bzw. der Alkylazido-dithiophosphorsäure, zum Beispiel

(2)  $+ 2\ KF \longrightarrow$

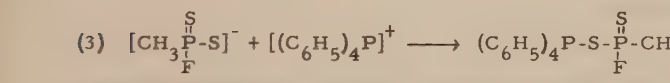
Diese Verbindungen waren bekannt, jedoch nicht auf ihre Eigenschaften hin untersucht worden.

Zu ihrer Isolierung wird zunächst das Lösungsmittel, in Reaktion (2) Acetonitril, am Hochvakuum abgesaugt.

Die Salze sind in Wasser sehr gut löslich. Es galt nun festzustellen, ob in der wässrigen Lösung noch die Anionen in der angenommenen

Zusammensetzung vorlagen, oder ob sie, hydrolytisch angegriffen, nicht mehr als solche vorhanden waren. Ferner galt es ein Kation zu finden, mit dem das Anion ein in Wasser schwer lösliches Salz bilden konnte.

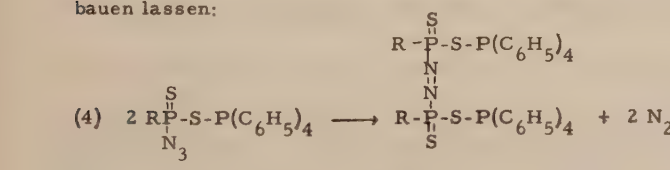
Mit Tetrabutylammonium- bzw. Methyltriphenylphosphonium-Kationen bildete sich kein Niederschlag. Erst mit den größeren Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraphenylarsonium-Kationen fielen in allen Fällen schwerlösliche Salze aus. Die Reaktionen verlaufen beispielsweise nach folgender Gleichung:



(3) $[CH_3\overset{\overset{S}{\|}}{\underset{F}{P}}\text{-}S]^- + [(C_6H_5)_4P]^+ \longrightarrow (C_6H_5)_4P\text{-}S\text{-}\overset{\overset{S}{\|}}{\underset{F}{P}}\text{-}CH_3$

Die Salze fallen aus den wässrigen Lösungen als weiße Niederschläge in sehr reiner Form an und brauchen für die Analyse meistens nicht mehr umkristallisiert zu werden. Die Ausbeuten liegen, bezogen auf Tetraphenylphosphonium- bzw. -arsoniumchlorid, bei 90 %. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol, Äthanol und ähnlichen sind sie sehr gut löslich. An der Luft sind sie beständig, es tritt keine H_2S-Abspaltung ein. Sie schmelzen unzersetzt mit einem scharfen Schmelzpunkt, der für die entsprechenden Verbindungen im Bereich von 100 bis 150°C liegt.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob sich die Alkylazidodithiophosphate unter Stickstoffabspaltung gemäß folgender Gleichung abbauen lassen:



(4) $2\ R\overset{\overset{S}{\|}}{\underset{N_3}{P}}\text{-}S\text{-}P(C_6H_5)_4 \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{S}{\|}}{\underset{S}{\overset{N}{\overset{\|}{\underset{N}{P}}}}}\text{-}S\text{-}P(C_6H_5)_4 + 2\ N_2$

Beim Erhitzen dieser Verbindungen im Hochvakuum auf eine Temperatur, die etwa 5°C über ihrem Schmelzpunkt liegt, wird nach 15 Minuten eine Blaufärbung der Schmelze beobachtet. Sie hat sich

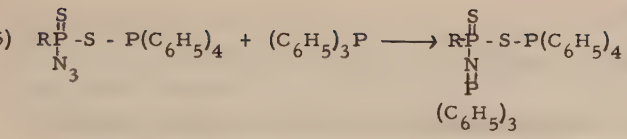
nach etwa 30 Minuten in ein kräftiges Dunkelblau vertieft. Gleichzeitig setzt die Stickstoffentwicklung ein. Nach 50 bis 60-stündigem Erhitzen ist das Azid vollständig abgebaut. In einer Konkurrenzreaktion zersetzt sich das Abbauprodukt allerdings teilweise unter Abspaltung von Triphenylarsin bzw. Triphenylphosphin. Aus diesem Grunde lassen sich für die entstehenden Azo-Verbindungen keine genauen Analysenwerte angeben. Auch die UV-Spektren, aufgenommen in trockenem Aceton, in dem sich die Azo-Verbindungen sehr gut lösen, zeigen mit zunehmendem Abbau des Azids keine Zunahme der Absorption, eine Tatsache, die ebenfalls von der oben beschriebenen Zersetzung herrührt.

Durch Wasser und Alkohol, oder auch schon bei längerem Stehen an feuchter Luft, wird die Azo-Verbindung angegriffen, die blaue Farbe verschwindet.

Bei der Messung der Elektronenspinresonanz[+] der Azo-Verbindungen wurden paramagnetische Resonanzsignale gefunden. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß jeweils ein Teil der Azo-Verbindung als stabiles Radikal vorliegt. Da die Resonanzlinien unsymmetrisch sind, lassen sich keine weiteren Aussagen aus den ESR-Aufnahmen machen.

Ein Alkylazidodithiophosphat wird bei einer Temperatur von 130°C mit Triphenylphosphin umgesetzt. Eine Blaufärbung bleibt aus und es entsteht, ebenfalls unter Stickstoffentwicklung, ein strohgelbgefärbtes Anlagerungsprodukt, Triphenylphosphinimino-Alkyldithiophosphat:

[+] Die Elektronenspinresonanzaufnahmen wurden im I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Herrn Dr. A. Hausmann danke ich für die Durchführung und Auswertung der Messungen.

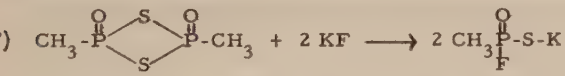
(5) 

Kinnear und Perren (3) beschreiben die Darstellung von Methylthiophosphat CH_3POS. Diese Verbindung soll bei der Hydrolyse von Methyldithiophosphat mit warmem Wasser gemäß:

(6) $CH_3PS_2 + H_2O \longrightarrow CH_3POS + H_2S$

entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit erschien es interessant zu untersuchen, ob CH_3POS ähnlich dem $(CH_3PS_2)_2$ gebaut ist und analog zum Methyldithiophosphat gemäß folgender Gleichung reagiert:

(7) 

Methylthiophosphat war nach dem oben angegebenen Verfahren (Gleichung 6) nicht darstellbar. Analog der Darstellung von Methyldithiophosphat (Gleichung 1, Seite 2) wurde nun versucht, Methylphosphonsäuredichlorid mit Schwefelwasserstoff umzusetzen. Tatsächlich entsteht bei einer Reaktionstemperatur von 200°C nach:

(8) $CH_3POCl_2 + H_2S \longrightarrow CH_3POS + 2\,HCl$

in geringer Ausbeute Methylthiophosphat. Es kristallisiert in rhombischen wasserklaren Prismen und hat einen Schmelzpunkt von 108°C. Nach der Molekulargewichtsbestimmung und dem Massenspektrum liegt diese Verbindung als Trimeres vor. Das entsprechende Phenylderivat wurde 1955 von Anschütz und Wirth (4) bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit Thionylchlorid gemäß

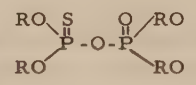
der Gleichung:

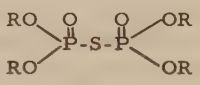
(9) $C_6H_5PH_2 + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5POS + 2\,HCl$

dargestellt. Nach der Bestimmung des Molekulargewichtes liegt diese Verbindung ebenfalls im trimeren Zustand vor.

Die Autoren schlugen als Struktur einen P-O oder einen P-S Sechsring vor.

Maier (5) schloß auf die Existenz eines Phosphor-Sauerstoff Sechsringes für $(C_6H_5POS)_3$ weil nach Mc Ivor (6) in den Tetraalkylmonothiodiphosphaten:

a) 

b) 

nur die Form a) beständig ist. Dies war durch Raman (7)-, Infrarot (6)- und ^{31}P-KMR-spektroskopische Untersuchungen (8) sichergestellt worden.

III. Präparativer Teil

1. Darstellung der Salze

Tetraphenylphosphonium Methylfluorodithiophosphat

Ein 250 ml Zweihalskolben wird ausgerüstet mit einem Magnetrührer, einem wassergekühlten Rückflußkühler und einem Gaseinleitungsrohr. Auf dem Rückflußkühler befindet sich ein T-Stück, durch das ein langsamer Stickstoffstrom geleitet wird, um das Eindringen feuchter Luft zu verhindern.

Der Kolben wird unter Stickstoffatmosphäre mit 100 ml ≙ 127 g CH_3PSCl_2 beschickt und unter Rühren bis nahe der Rückflußtemperatur erwärmt. Dann wird über $CaCl_2$ getrockneter Schwefelwasserstoff in einer Rate von 0,2 g pro Minute eingeleitet. Bei fortschreitender Reaktion (leichte Gelbfärbung, HCl-Entwicklung) wird die Badtemperatur auf 180 - 200°C erhöht und die H_2S-Zufuhr auf 0,5 - 1 g pro Minute gesteigert. Nach 30 Stunden ist die HCl-Entwicklung beendet, es scheiden sich nach dem Abkühlen gelbe Kristalle von $(CH_3PS_2)_2$ aus. Die Substanz wird mit wenig Chlorbenzol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 107 g $(CH_3PS_2)_2$ ≙ 98 %

Umsetzung mit KF.

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Magnetrührer versehen ist, werden 95 g $(CH_3PS_2)_2$ in 200 ml Acetonitril aufgeschlämmt. Unter kräftigem Rühren gibt man genau die stöchiometrische Menge getrocknetes KF, 48 g, dazu. Statt Methyläthylketon als Lösungsmittel, das in der von Schrader (2) angegebenen Vorschrift verwendet wird, setzt man günstiger Acetonitril ein. Letzteres hat den Vorteil, bei der Reaktion nicht einen derart üblen Geruch anzunehmen, wie das beim Methyläthylketon der Fall ist.

Das Reaktionsgemisch erwärmt sich ohne äußere Wärmezufuhr auf etwa 60°C. Es wird noch eine Stunde auf etwa 60°C gehalten und dann das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur am Hochvakuum abgesaugt. Um die letzten Reste des Acetonitrils zu entfernen, wird das Reaktionsprodukt fein zerteilt und noch weitere zwei Tage im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 142 g Rohprodukt

Hiervon werden 8 g in 50 ml Wasser gelöst und mit 50 ml einer 5 %igen Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid in Wasser ausgefällt. Es bildet sich sofort ein feiner, milchig weißer Niederschlag, der sich beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand in kompakterer Form absetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,3 g ≙ 88 % bezogen auf $(C_6H_5)_4PCl$

Die Darstellung der weiteren Alkyldithiophosphate erfolgt analog der oben beschriebenen. Schmelzpunkte und Analysenergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Verbindung	Smp. (°C)	Analyse gef.	Analyse ber.
CH_3PS_2F $(C_6H_5)_4P$	228	C=64,1; H=4,9; P=13,2; S=13,7; F=4,1	C=64,5; H=4,9; P=13,0; S=13,3; F=3,9
CH_3PS_2F $(C_6H_5)_4As$	196	C=58,6; H=4,5; P=6,0; As=14,8; S=12,6; F=3,7	C=58,4; H=4,4; P=6,0; As=14,8; S=12,6; F=3,7
$C_2H_5PS_2F$ $(C_6H_5)_4P$	200 - 204	C=64,7; H=5,2; P=12,9; S=13,3; F=3,9	C=64,4; H=3,4; P=13,0; S=13,1; F=4,0
$C_2H_5PS_2F$ $(C_6H_5)_4As$	172	C=59,4; H=4,9; P=5,9; As=14,2; S=12,2; F=3,6	C=58,8; H=4,3; P=6,5; As=14,2; S=12,2; F=2,8

b.) Alkyl- bzw. Aryl-azidodithiophosphate

Die Darstellung der Alkyldithiophosphate erfolgt wie unter 1 a) beschrieben.

Zur Darstellung von Tetraphenylphosphonium-Äthylazidodithiophosphat wird in einem mit Rückflußkühler und Magnetrührer versehenen 250 ml Kolben 27 g $(C_2H_5PS_2)_2$ in 200 ml Acetonitril aufgeschlämmt. Dann werden unter Rühren 14 g NaN_3 zugesetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich nur schwach auf etwa 30°C. Es wird eine Stunde bei 60°C gehalten. Nach Abkühlen und Absaugen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man 40 g Rohprodukt. 8 g des enstandenen $C_2H_5PS_2NaN_3$ werden in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung trübt sich leicht etwas infolge teilweiser Zersetzung des Salzes und eventuell noch anhaftenden Lösungsmittels. Durch Schütteln mit Aktivkohle und anschließendem Filtrieren erhält man eine klare Lösung.

Aus dieser wird mit 100 ml einer 5 %igen Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid in Wasser das Tetraphenylphosphonium-Äthylazidodithiophosphat ausgefällt. Der, nach Reiben an der Glaswand kompakte Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 6 g ≙ 80 % bezogen auf $(C_6H_5)_4PCl$

Schmelzpunkte und Analysenergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Verbindung	Smp°C	Analyse ber.	Analyse gef.
$CH_3PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4As$	123	C=56,0; H=4,4; P=5,8; S=12,0; N=7,8	C=56,2; H=4,1; P=5,9; S=12,1; N=7,8
$CH_3PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4P$	140	C=61,0; H=4,7; P=12,6; S=13,0; N=8,7	C=61,2; H=4,6; P=12,8; S=13,1; N=8,7

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung	Smp °C	Analyse ber.	Analyse gef.
$C_2H_5PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4P$	107	C=60,8; H=4,9; P=12,3 S=13,7; N=8,3	C=59,7; H=4,9; P=12,0; S=13,7; N=8,1
$C_2H_5PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4As$	93	C=56,9; H=4,5; P=5,6; S=11,7; N=7,6	C=56,3; H=4,4; P=5,7; S=11,9; N=7,4
$C_6H_5PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4P$	149	C=65,2; H=4,5; P=11,2; S=11,6; N=7,6	C=66,6; H=4,7; P=11,4; S=12,1; N=7,4

c.) Azo-bis-Alkyldithiophosphate

Tetraphenylphosphonium Azo bis-Äthyldithiophosphat

Ein 50 ml Kolben wird mit 1,5 g $C_2H_5PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4P$ beschickt und an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen. Die Substanz wird in einem Ölbad auf 110 °C erwärmt. Nach etwa 15 Minuten tritt eine leichte Blaufärbung ein, die sich unter ständiger Blasenentwicklung sichtlich vertieft. Nach 50 Stunden ist der Abbau beendet, man läßt erkalten, bricht die Schmelze aus dem Kolben heraus und pulverisiert sie in einem Mörser.

Wegen der oben erwähnten teilweisen Zersetzung unter Abspaltung von Triphenylarsin bzw. Triphenylphosphin sind die Analysenergebnisse recht ungenau. Schmelzpunkte lassen sich, da ja ein Substanzgemisch vorliegt, nicht angeben.

Tabelle III

Verbindung	Farbe	Analyse ber.	Analyse gef.
$\left[CH_3PS_2N\right]_2$ $(C_6H_5)_4As$	Blau-grün	C=59,3; H=4,5; P=6,1; S=12,7; N=2,4	C=57,1; H=4,3; P=10,0; S=14,1; N=2,0

Fortsetzung Tabelle III

Verbindung	Farbe	Analyse ber.	Analyse gef.
$C_2H_5PS_2N$	Blau-	C=65,4; H=5,2; P=13,0;	C=63,7; H=5,0; P=12,7;
$(C_6H_5)_4P$	grün	S=13,5; N=2,9	S=14,0; N=3,4

d.) Tetraphenylphosphonium-Triphenylphosphiniminoäthyldithiophosphat

1,3 g $C_2H_5PS_2N_3$ $(C_6H_5)_4P$ und 3,5 g $(C_6H_5)_3P$ werden in einem Mörser innig verrieben und in einem 50 ml Kolben eingebaut. Dieser wird an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen und im Ölbad auf 130 - 140°C erhitzt. Man beobachtet eine leichte Gelbfärbung unter Blasenentwicklung. Nach 5 Stunden ist die Blasenentwicklung beendet. Die Schmelze wird erkalten lassen, aus dem Kolben herausgebrochen und pulverisiert. Die so erhaltene Substanz wird zur Entfernung des überschüssigen Triphenylphosphin fünfmal mit je 30 ml Äther gewaschen und getrocknet. Darauf noch zweimal mit je 50 ml trockenem Äther nachgewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Man erhält eine strohgelb gefärbte Substanz, Schmelzpunkt 120°C

Ausbeute: 1,3 g ≙ 65 %

Analyse ber. für $(C_6H_5)_3P{=}NS_2PC_2H_5(C_6H_5)_4P$
C=71,7; H=5,4; P=12,5; S=8,6; N=1,9

Analyse gef.
C=71,7; H=5,2; P=11,2; S=8,6; N=1,7

2. Methylthiophosphat

In einen 250 ml Kolben, der mit einem Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer versehen ist, werden 100 ml CH_3PCl_2

eingebracht. Die Substanz wird in einem Ölbad auf 50°C erwärmt und unter kräftigem Rühren 25 Stunden lang Sauerstoff eingeleitet. Nach:

$$CH_3PCl_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CH_3POCl_2$$

entsteht quantitativ Methylphosphonsäuredichlorid (9). In 100 g CH_3POCl_2 (Siedepunkt 162°C) wird, in einer Apparatur wie oben beschrieben, 48 Stunden lang H_2S eingeleitet. Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei 200°C. Nach etwa 45 Stunden färbt sich das Reaktionsprodukt gelb und hört auf zu sieden. Beim Erkalten bildet sich eine klare gelb gefärbte Schmelze; am Rückflußkühler scheiden sich farblose Kristalle ab.

Es gelingt auch bei sehr langsamen Abkühlen nicht, die Schmelze in einen kristallinen Zustand zu überführen, wahrscheinlich handelt es sich hierbei um höher polymere Verbindungen. Die abgeschiedenen Kristalle, etwa 3 g, werden aus Benzol umkristallisiert, es entstehen lange, farblose Nadeln.

Schmelzpunkt 108°C

Analyse ber. für CH_3POS:

C=12,8; H=3,2; P=33,0; S=34,0

Analyse gef.

C=13,4; H=3,3; P=31,5; S=32,7

Zur näheren Charakterisierung wurde das Massenspektrum von CH_3POS aufgenommen[+] (siehe Tabellen IV und V). Die höchste der

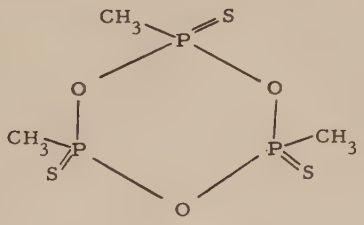
---

[+] Das Massenspektrum wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen aufgenommen. Herrn Prof. Dr. Spiteller danke ich für die Ausführung der Messungen.

auftretenden Massen ist 282, dies entspricht dem dreifachen Molekulargewicht von Methylthiophosphat. CH_3POS liegt also als Trimeres vor. Da der Phosphor in Verbindungen bevorzugt die Koordinationszahl vier anstrebt und weil das Infrarotspektrum von $(CH_3POS)_3$ keine Banden zeigt, die man einer Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung zuordnen kann (siehe Tabelle X), wird auf die Existenz eines P-O-Sechsringes geschlossen.

Diese Vermutung wird durch die auf Seite 6 erwähnten Tatsachen noch gestützt.

An jedem Phosphor befindet sich außerdem noch die Methylgruppe und das doppelt gebundene Schwefelatom. Es wird folgende Struktur vorgeschlagen:



Massenspektrum von $(CH_3POS)_3$

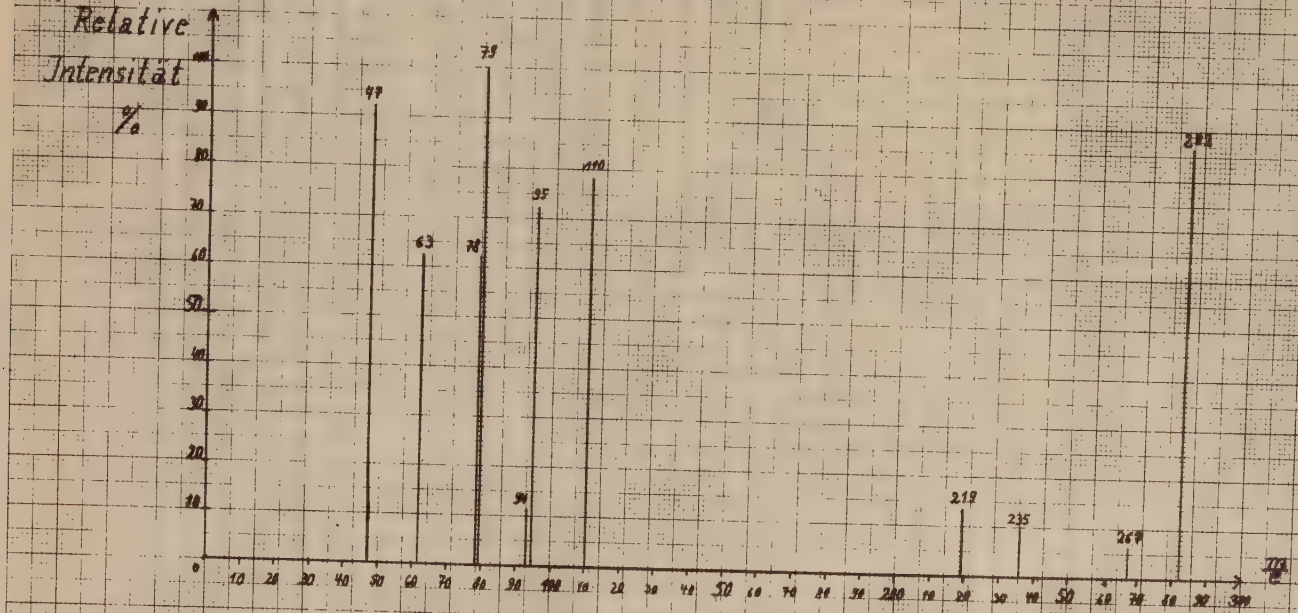
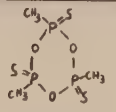
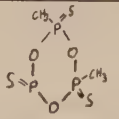
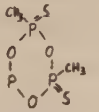


Tabelle V

Massenspektrum von $(CH_3POS)_3$

m/e	% Relative Intensität	Zuordnung
282	86	 $^+$
267	6	 $^+$
235	10	 $^+$
219	12	$^+$
110	78	$POPS^+$
95	72	$OPSO^+$
94	11	CH_3POS^+
79	100	POS^+
78	62	POP^+
63	62	PS^+
47	92	PO^+

Weitere Aussagen über das $(CH_3POS)_3$ lassen sich aus der Einkristallaufnahme gewinnen. Methylthiophosphat kristallisiert aus Benzol in rhombischen Prismen nadlig nach (001).

Weißenbergaufnahmen um (001) und Precessionaufnahmen um (010) ergaben für die Abmessungen der Elementarzelle:

$$a_o = 26,67 \text{ Å}$$
$$b_o = 9,23 \text{ Å}$$
$$c_o = 9,59 \text{ Å}$$

Daraus errechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu:
$V = 2360,67 \text{ Å}^3$.

Charakteristische Raumgruppe: $Pbca\text{-}D_{2h}^{15}$

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von $(CH_3POS)_3$ beträgt:
$1,618 \frac{g}{cm}3$.

Aus diesen gewonnenen Daten läßt sich die Anzahl der Volumeneinheiten (N) in der Elementarzelle berechnen:

$$N = \frac{V_e \cdot N_1 \cdot \varrho}{MG}$$

ϱ = Dichte; V_e = Volumen der Elementarzelle; N_1 = Loschmidtsche Zahl; MG = Molekulargewicht

$$N = \frac{1,618 \cdot 6,023 \cdot 2360,67}{282} = 8,16$$

Es befinden sich also acht Moleküle $(CH_3POS)_3$ in einer Elementarzelle.

Die aus der umgeformten obigen Formel errechnete röntgenographische Dichte beträgt $1,588 \frac{g}{cm}3$.

IV. Physikalische Eigenschaften

1. Infrarotspektren

In der Literatur sind bis jetzt keine Salze der hier dargestellten Typen beschrieben worden. Das Fehlen von Vergleichsmöglichkeiten läßt deshalb eindeutige Zuordnungen der auftretenden Banden nur in einigen Fällen zu.

Die CH-Valenzschwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} fallen mit den CH-Valenzschwingungen der Phenylgruppen zusammen. Deshalb ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich.

In den Methylfluordithiophosphaten tritt bei 1420 cm^{-1} eine Absorption als Folge der asymmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen auf. Die Bande bei 1280 cm^{-1} fällt in den Erwartungsbereich der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingung (10).

Die bei den Methylverbindungen beobachtete sehr starke Bande bei 885 cm^{-1} wird der $\varrho(CH_3)$ Schwingung zugeordnet. Die ν(PF)-Valenzschwingung tritt bei 750 cm^{-1} auf, ν (PS) liegen bei 720 bzw. 760 cm^{-1}.

In den Äthylderivaten kann man ν(PF), und ν (PS) gut festlegen. Die Banden bei 1390, 1050 und 690 cm^{-1} entsprechen den CH-Deformationsschwingungen.

Wie bei den Fluoroverbindungen, so fallen auch bei den entsprechenden Azidoverbindungen die CH-Valenzschwingungen im Bereich von 3000^{-1} mit den CH-Valenzschwingungen der Phenylgruppen zusammen.

Eine genaue Zuordnung ist für die asymmetrische und symmetrische Azidbande möglich; bis auf die Phenylazidoverbindung liegen alle

Tabelle VI

Infrarotspektren der Alkylfluorodithiophosphate

(Werte in cm^{-1})

Verbindung	ν(CH)	$(CH_3)\delta_{as}$	$\delta_s(CH_3)$	$\varrho(CH_3)$	ν(PF)	ν(PS)	
CH_3PS_2F	3020s						
$(C_6H_5)_4As$	3060s	1400s	1280s	885st	758st	718st	660st
	3090s						
CH_3PS_2F	3010						
$(C_6H_5)_4P$	3070	1399	1280	885	755	725	660
	3090						

Verbindung	ν (CH)	δ (CH)		ν(PF)	ν(PS)		δ (CH)	
$C_2H_5PS_2F$	2875							
$(C_6H_5)_4As$	2900							
	2950	1405	1042	788	730	658	705	676
	2990							
	3080							
$C_2H_5PS_2F$	2880							
$(C_6H_5)_4P$	2900	1390	1030					
	2950			763	725	665	700	672
	3040	1375	1070					
	3080							

konstant bei 2125 cm^{-1} bzw. 1270 cm^{-1}. Im Bereich von 1500 - 1000 cm^{-1} treten δ(CH) und $\nu_s N_3$ auf. Bei den mittelstarken Banden um 1270 cm^{-1} kann man deshalb so genau auf $\nu_s N_3$ schließen, weil sie gemeinsam mit der Bande bei 2125 cm^{-1} beim Abbau des Azids verschwindet.

In den Methylderivaten läßt sich die $\varrho(CH_3)$ Schwingung bei 890 cm^{-1} gut festlegen. Die ν (PS) Schwingungen tauchen, wie bei allen hier beschriebenen Verbindungen wieder bei 700 bzw. 650 cm^{-1} auf und entsprechen wahrscheinlich den asymmetrischen bzw. den symmetrischen ν (PS) Banden. Teilweise sind allerdings die bei 700 cm^{-1} liegenden Banden von denen aus dem Kation stammenden verdeckt.

Die Zuordnung bei den Azo-Verbindungen ist mit der bei den Azidoverbindungen getroffenen fast identisch. Natürlich fallen hier die Azidbanden weg.

Entsprechende Verhältnisse liegen in dem Phosphinimin vor; die ν (PS) Schwingungen sind hier allerdings beide verdeckt.
Eine bei 1155 cm^{-1} liegende schwache Bande fällt in den Erwartungsbereich von ν (P=N).

In dem ringförmig aufgebauten trimeren Methylthiophosphat $(CH_3POS)_3$ lassen sich die ausgeprägten ν (CH_3) Banden gut festlegen. Im weiteren Spektrum treten δ (CH), ν (Ring), $\varrho(CH_3)$ und ν (PS) Schwingungen auf. Eine nähere Zuordnung ist in diesem Falle sehr schwierig. Eindeutig kann man jedoch sagen, daß eine Bande, die man einer P-O-Doppelbindung zuordnen könnte, nicht auftritt.

Alle Infrarotaufnahmen wurden mit einem Doppelstrahlspektrometer der Firma E. Leitz, Wetzlar durchgeführt.
Als Einbettmittel diente getrocknetes Kaliumbromid, in wenigen Fällen wurde auch Nujol verwendet.

Tabelle VII

Infrarotspektren der Alkylazidodithiophosphate
(Werte in cm^{-1})

Verbindung	ν (CH)	$\nu_{as}N_3$	δ (CH) und $\nu_s N_3$	$\varrho(CH_3)$	ν (PS)
$CH_3PS_2N_3$	3060s	2125st	1402s 1278st	892st	740 645st
$(C_6H_5)_4As$	3000s				verdeckt
$CH_3PS_2N_3$	3090	2125	1414 1262	890	690 650
$(C_6H_5)_4P$	3030				verdeckt
$C_2H_5PS_2N_3$	3080	2125	1375 1280 1165 1188 1038		705 663
$(C_6H_5)_4P$	2990 2940				
$C_2H_5PS_2N_3$	3060	2125	1375 1278 1165 1185 1038		710 660
$(C_6H_5)_4As$	2970 2920				
$C_6H_5PS_2N_3$	3080	2120	1477 1190 1250 1035		698 673
$(C_6H_5)_4P$	2950		1405 1175		

Tabelle VIII

Infrarotspektren der Azo-bis-Alkyldithiophosphate
(Werte in cm^{-1})

Verbindung	ν (CH)	δ (CH)	$\varrho(CH_3)$	ν (PS)
$\left[\begin{matrix}CH_3PS_2N\\(C_6H_5)_4As\end{matrix}\right]_2$	3075s 3000s	1400s	880st	740st 640st
$\left[\begin{matrix}C_2H_5PS_2N\\(C_6H_5)_4P\end{matrix}\right]_2$	3075s 2975s	1410s 1188s 1165s		705m 660m
$\left[\begin{matrix}C_6H_5PS_2N\\(C_6H_5)_4P\end{matrix}\right]_2$	2900	1405 1395 1180 1160		697 671

Tabelle IX

Tetraphenylphosphonium-Triphenylphosphiniminoäthyldithiophosphat

Verbindung	ν (CH)	δ (CH)	ν (PN)	ν (PS)
$C_2H_5PS_2NP(C_6H_5)_3$ $(C_6H_5)_4P$	3050s 2910s	1230s 1185	1155s	verdeckt

Tabelle X

Methylthiophosphat

Verbindung	ν (CH)	δ(CH)	ν (Ring)	$\varrho(CH_3)$	ν (PS)
$(CH_3POS)_3$	3020s 2925s	1405m 1310st	1015st	940st 900st 810st	750s 700m

Ultraviolettspektren

Von den dargestellten Azo-Verbindungen, die sich in trockenem Aceton mit tiefblauer Farbe lösen, vergleichbar der einer kräftigen Kupfersulfatlösung, wurden UV-Spektren im sichtbaren Bereich aufgenommen.

Sie zeigen alle eine starke Absorptionskurve im Bereich von 580 mμ.

Die hier angegebenen molaren Extinktionskoeffizienten können nur als größenordnungsmäßig richtig aufgefaßt werden. Der Grund hierfür liegt in der auf Seite 4 beschriebenen teilweisen Zersetzung der Azo-Verbindungen unter Abspaltung von Triphenylphosphin bzw. Triphenylarsin. Es läßt sich also die tatsächliche Konzentration nicht genau angeben.

Dies zeigt sich darin, daß für die teilweise abgebauten Azidoverbindungen etwa der gleiche Extinktionskoeffizient ermittelt wird wie für die vollständig abgebauten.

Aus der Lage der Absorptionsmaxima, und mit der Annahme, daß die Größenordnung der ermittelten ε_m-Werte richtig ist, läßt sich nach einer Arbeit von Bock (11) für das P-N=N-P System ein $n \rightarrow \pi^*$-Übergang formulieren.

Tabelle XI

Ultraviolettspektren

Verbindung	$\left[\begin{matrix}CH_3PS_2N\\(C_6H_5)_4As\end{matrix}\right]_2$	$\left[\begin{matrix}C_2H_5PS_2N\\(C_6H_5)_4P\end{matrix}\right]_2$	$\left[\begin{matrix}C_6H_5PS_2N\\(C_6H_5)_4P\end{matrix}\right]_2$
Lösungsmittel	Aceton	Aceton	Aceton
Farbe im Lösungsmittel	blau	blau	blau
Schichtdicke (cm)	0,1	1	1
Konzentration $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	0,03	0,0062	0,0067
Extinktion ($\log \frac{I_o}{I}$)	0,086	0,15	0,204
Lage des Absorptions-Maximums. Wellenlänge (mμ)	585	580	582
Molarer Extinktionskoeffizient $\varepsilon_m \left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol}\cdot\text{cm}}\right]$	28,7	24,2	30,4

Zur Aufnahme der UV-Spektren wurden die Substanzen in trockenem Aceton gelöst und gegen Aceton als Vergleichssubstanz vermessen.

Es wurde das UV-Spektrometer DK-2 der Firma Beckman verwendet.

2. Kernmagnetische Resonanzaufnahmen

Zur weiteren Charakterisierung der Alkylfluorodithiophosphate wurden ^{19}F-KMR-Aufnahmen herangezogen. Die Bestimmung der Chemischen Verschiebung des ^{31}P-Signals und der P-F-Kopplungskonstanten konnte nur in einem Fall durchgeführt werden. Bei den anderen drei Verbindungen war die Löslichkeit in Methanol nicht groß genug, um ein ^{31}P-Resonanzsignal zu erhalten.

Aus den in allen Fällen ausgeführten ^{19}F-KMR-Aufnahmen läßt sich folgendes sagen: Die F-P Kopplungskonstanten liegen bei ca. 1025 Hz; größenordnungsmäßig die gleichen Werte wurden bei ähnlich gebauten Verbindungen gefunden. $(CH_3)_2PSF = J_{P-F}$ 1015 Hz (12).

Über die P-H Kopplungskonstanten und die ^{19}F chemische Verschiebung vergleichbarer Substanzen liegen in der Literatur bisher keine Angaben vor.

Bei der Betrachtung der ^{19}F chemischen Verschiebung fällt auf, daß diese bei den Äthylderivaten zu niederen Feldstärken verschoben ist. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß das Fluoratom in der CH_3-Verbindung stärker abgeschirmt ist als in der Äthylverbindung.

Tabelle XII

KMR-Daten der Alkylfluorodithiophosphate

Verbindung	J_{F-P}(Hz)	$\delta^{19}F$ (ppm)	J_{P-H}(Hz)	Intensität	$\delta^{31}P$(ppm)	J_{P-F}(Hz)
CH_3PS_2F $(C_6H_5)_4As$	1018	+24,2	6 zwei Quartetts	1:3:3:1		
CH_3PS_2F $(C_6H_5)_4P$	1021	+27,8	6,5 zwei Quartetts	1:3:3:1		
$C_2H_5PS_2F$ $(C_6H_5)_4As$	1037	+40,3	5 zwei Tripletts	1:2:1		
$C_2H_5PS_2F$ $(C_6H_5)_4P$	1030	+35,0	zwei breite Dubletts		-148	1038

Für die Messung der KMR-Daten wurde das Spektrometer A 56/60 der Firma Varian und das Gerät KJS-125 der Firma Täuber verwendet.

Als Lösungsmittel für die Salze diente Methanol. Die Substanzen wurden gegen CCl_3F bzw. 85 %ige Phosphorsäure als äußere Standards vermessen.

Elektroenspinresonanzaufnahmen

Bei der Messung der Elektronenspins der festen Azo-Verbindungen tritt ein starkes Triplett auf. Da die Resonanzlinien, wie schon erwähnt, unsymmetrisch sind, lassen sich keine genauen g-Faktoren berechnen.

Wird die Messung mit einer Lösung der Azo-Verbindung in Aceton wiederholt, so findet man keine Signale mehr. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß im festen Zustand in den Azo-Verbindungen wahrscheinlich stabile Radikale vorliegen, die in Lösung assoziiert sind.

V. Zusammenfassung

Es wird die Darstellung neuer salzartiger Organophosphorverbindungen beschrieben. Es gelang Alkylfluoro- und Alkylazidoverbindungen von Dithiophosphonsäuren zu synthetisieren und aus letzteren die entsprechenden Azo-Verbindungen darzustellen. Eine Darstellungsmethode für Methylthiophosphat wird beschrieben, und der Aufbau dieser Substanz aufgeklärt.

Alle Verbindungen wurden infrarotspektroskopisch vermessen und ihre Banden soweit möglich den Grundschwingungen zugeordnet.

Wo es sich als gegeben erwies wurden zur näheren Charakterisierung der Substanzen UV-Spektren gemessen und Kernmagnetische- bzw. Elektronenspinresonanzaufnahmen durchgeführt.

Die Ergebnisse aus den verschiedenen Untersuchungsmethoden ergänzen einander in allen Beziehungen.

VI. Literaturverzeichnis

1) P.E. Nevallis; J.P. Chupp C.D. Groenweghe — J. Org. Chem. 27 3829 (1962)

2) G. Schrader — DAS-Patent 1 104 506 Farbenfabriken Bayer Leverkusen April 1961

3) A.M. Kinnear; E.A. Perren — J. Chem. Soc. 3437 (1952)

4) L. Anschütz; H. Wirth — Naturwissenschaften 43 16 (1956)

5) L. Maier — Progress in Inorganic Chemistry Vol. V, p. 46. Interscience New York 1963

6) R.A. Mc Ivor — Canad. J. Chem. 34 1819 (1956)

7) J. Michalski; R. Mierzecki E. Ruvarz — Roczniki Chem. 30 651 (1956)

8) R.A.Y. Jones; A.R. Katritzky J. Michalski — Proc. Chem. Soc. 321 (1959)

9) E.R. White — Shell Development P.B. Report 137075 (1950)

10) H.A. Szymanski — "IR" Theory and Practice of Infraredspektroscopy. Plenum Press Ney York 1964

11) H. Bock — Angew. Chem. 77 469 (1965)

12) R. Schmutzler — Advances in Fluorine Chemistry Vol. V, p. 261 (1965)

VII. Lebenslauf

Am 14. Mai 1939 wurde ich als Sohn des Hotelbesitzers Willi Bormann und seiner Ehefrau Magdalene, geborene Fricke, in Bad Harzburg geboren.

Hier besuchte ich die Grundschule von 1946 bis 1950 und danach das Gymnasium Bad Harzburg, wo ich 1959 das Abitur bestand.

Nach Ableistung einer einjährigen Wehrdienstpflicht begann ich im Sommersemester 1960 das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen.

Die Diplomvorprüfung legte ich im November 1963 ab und beendete ein Jahr darauf, am 12. November 1964 meine Diplomarbeit mit der mündlichen Prüfung. Seitdem befaße ich mich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit. Seit Juni 1965 bin ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Bingel, Brockmann, Glemser, Jost, Hilsch, Schäfer, Schneider, Strehlow und Wagner.

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch